

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC927 U.S. PTO
09/689817
10/13/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 0 月 1 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 9 2 5 3 7 号

出 願 人

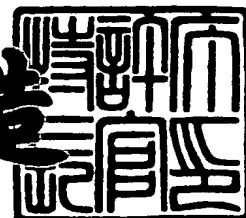
Applicant (s):

日本電気株式会社

2 0 0 0 年 7 月 2 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 5 6 0 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 71610066

【提出日】 平成11年10月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 藤原 正樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 中川 裕二

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 黒崎 雅人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 金子 志奈子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 原田 学

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 西山 利彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100070219

 【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極成型体、その製造方法およびそれを用いた二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、1 枚の集電体とが一体成型された電極成型体であって、

前記電極材料が、集電体の少なくとも一方の面に $300\ \mu\text{m}$ ～ 9mm の厚さで形成されていることを特徴とする電極成型体。

【請求項 2】 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、厚さ方向に所定の距離を隔てて配設された複数枚の集電体が、一体成型されていることを特徴とする電極成型体。

【請求項 3】 (a) 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、(b) 少なくとも 1 枚の集電体とが一体成型され、(a) 電極材料の体積と、(b) 集電体の体積（但し、集電体の体積には外部端子引き出し部の体積を含まないものとする。）の比が、 $30:1$ ～ $100:1$ の範囲にあることを特徴とする電極成型体。

【請求項 4】 複数の集電体と電極材料が一体成型されていることを特徴とする請求項 3 記載の電極成型体。

【請求項 5】 前記可塑剤の量が、前記電極材料全体の $2 \sim 15$ 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電極成型体。

【請求項 6】 電極材料表面に凹凸を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電極成型体。

【請求項 7】 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を混合した電極材料を、少なくとも 1 枚の集電体と共に熱プレスする工程を含む電極成型体の製造方法。

【請求項 8】 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を混合した電極材料を、少なくとも 1 枚の集電体と共に熱プレスして成型体を得た後、さらにこの成型体と電極材料と集電体とを共に熱プレスする工程か、または複数の成型体を重ねて熱プレスする工程を、少なくとも 1 回以上行うことにより、互いに所定の距離をおいて複数の集電体と電極材料とを一体成型することを特徴とする電極成型

体の製造方法。

【請求項 9】 前記可塑剤の量が、前記電極材料全体の 2 ～ 1 5 重量%であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の電極成型体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記熱プレスの際に、表面に凹凸を有する型を用いて、表面に凹凸形状を形成することを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の電極成型体の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電極成型体を、正極または負極の少なくとも一方に用いた二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子活物質を用いた二次電池に関し、詳しくは高分子活物質を用いた電極の組成および構造、並びにその電極の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、ポリアニリン、ポリピロール等の高分子材料を活物質として用いた二次電池の開発が進められている。典型的な製造方法では、これらの高分子活物質、導電補助剤、およびポリテトラフルオロエチレン等の有機バインダーを適当な溶剤を用いて混練した電極合剤を金属箔等の集電体上に塗工・乾燥して、通常 2 0 ～ 1 0 0 μ m 程度の膜厚に成膜する。そして、セパレータを挟んで正極と負極を複数積層して積層電池としたり、あるいは正極と負極の間にセパレータを挟んで捲き回して捲回型電池とする。

【0 0 0 3】

しかし、この製造方法においては電極合剤を集電体に塗工した後、塗膜を乾燥していく間に、溶媒の蒸発に伴い収縮し、しばしば塗膜に亀裂が入る。これは、塗膜を厚く形成しようとするほど顕著であるので、厚く形成するのが困難である。電池のエネルギー密度（即ち、電池体積あたりのエネルギー）を上げるためには、電極活物質の量を多くする必要がある。しかし、このような製造方法では集電体が電池内において占有する体積が大きくならざるを得ないため、電池を大型

化することなく限られた体積のなかで現在以上に活物質の量を増やすのは困難である。従って、従来の製造方法を用いる限り、高分子活物質を用いた電池のエネルギー密度をさらに上げることは困難であった。

【 0 0 0 4 】

また、従来の電池では、バインダー（結着剤）としてポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等を用いていたが、このようなバインダーを用いると、高分子活物質の表面がバインダーで覆われ、また集電体の表面にバインダーの薄膜が形成されたりするため、電気抵抗が大きくなり、パワー密度が小さくなる問題があった。

【 0 0 0 5 】

さらに、従来の製造方法で得られる電池電極は、シート状のものに限られるため、電池設計上の自由度に乏しい問題もあった。

【 0 0 0 6 】

ところで、特開平 8 - 6 4 2 0 0 号公報には、高分子活物質に可塑剤を含有させることにより、電極基板との密着性が上がり、その結果電池のエネルギー密度を高めることができると記載されている。しかし、特開平 8 - 6 4 2 0 0 号公報においても、高分子活物質、可塑剤等を液状で塗布成膜して電極部材を形成しているため、前述の例と同じように厚く形成することが困難であるため、電池のエネルギー密度の点では、未だ不十分である。

【 0 0 0 7 】

このように、電極活物質量：集電体の比率の大きな電極構造が求められていたにもかかわらず、従来は全く知られていなかった。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、高分子活物質を用いた電池であって、エネルギー密度およびパワー密度が大きく、さらに電池設計上の自由度の大きい二次電池を提供することを目的とする。さらに本発明は、高分子活物質を用いて、エネルギー密度およびパワー密度の大きい二次電池を、しかも電池設計上大きな自由度で製造しうる製造方法を提供することを目的とする

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、1枚の集電体とが一体成型された電極成型体であって、前記電極材料が、集電体の少なくとも一方の面に $300\mu\text{m}\sim 9\text{mm}$ の厚さで形成されていることを特徴とする電極成型体に関する。

【 0 0 1 0 】

また本発明の異なる態様は、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、厚さ方向に所定の距離を隔てて配設された複数枚の集電体が、一体成型されていることを特徴とする電極成型体に関する。

【 0 0 1 1 】

さらに本発明の異なる態様は、(a)高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料と、(b)少なくとも1枚の集電体とが一体成型され、(a)電極材料の体積と、(b)集電体の体積(但し、集電体の体積には外部電極引き出し部の体積を含まないものとする。)の比が、 $30:1\sim 100:1$ の範囲にあることを特徴とする電極成型体に関する。この場合、複数の集電体と電極材料が一体成型されていてもよい。

【 0 0 1 2 】

さらに本発明は、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を混合した電極材料を、少なくとも1枚の集電体と共に熱プレスする工程を含む電極成型体の製造方法に関する。

【 0 0 1 3 】

また本発明の製造方法の1態様においては、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を混合した電極材料を、少なくとも1枚の集電体と共に熱プレスして成型体を得た後、さらにこの成型体と電極材料と集電体とを共に熱プレスする工程か、または複数の成型体を重ねて熱プレスする工程を、少なくとも1回以上行うことにより、互いに所定の距離をおいて複数の集電体と電極材料とを一体成型することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

同一の電池系（正極活物質、負極活物質、電解液等が同一）のエネルギー密度を左右するポイントとして、電池中に含まれる電極材料の比率と、電極材料自体の密度向上が挙げられる。

【0015】

電池中に含まれる電極材料の比率に関して、本発明の電極成型体は、集電体に対する電極材料の割合が極めて大きいので、エネルギー密度の大きな二次電池を得ることができる。これは、本発明の電極成型体が、高分子活物質と共に可塑剤を含むために、製造の際に成型性が極めてよく、粉体混合物から成型することができ、得られた成型体は自己形状保持性となるために、従来に比べて電極材料層を厚くすることができるからである。

【0016】

また、電極材料自体の密度向上に関しても、成型体となっているので密度が向上しており、よりエネルギー密度が高められている。

【0017】

一方、電池の特性としてエネルギー密度と並んで重要な特性であるパワー密度は、主に電池の内部インピーダンスに影響され、この値が小さい程、パワー密度が優れている。

【0018】

本発明の電極成型体は、従来のようなバインダーを用いていないので集電体の表面に絶縁膜が形成されることもなく、集電体と電極材料との密着性が高く、界面抵抗が極めて低い。また、成型体となって密度が向上しているので活物質間の抵抗も低減している。このため、電極の内部インピーダンスが小さく、その結果パワー密度の高い電池が得られる。

【0019】

次に図面を参照しながら、本発明を説明する。

【0020】

図1は、本発明の電極成型体の1例の断面図である。この例は、1枚の集電体

3に対してその片側に電極材料2を一体成型して形成した電極成型体1の例である。本発明において、「一体成型」されている状態とは、成型の過程において電極材料中の高分子活物質が溶融または軟化して、活物質の粒子同士が互にくっつき合い、型にそって成型されている状態であると共に、集電体に接着して一体化した状態になっていることであり、「電極成型体」は電極として機能するだけの空隙率（例えば20～30%）は有しながら、プラスチック成型体のような自己形状保持性を有している。

【0021】

電極が自己形状保持性であることにより、電極材料の厚さ（ d_1 ）として、300 μm 以上とすることが可能であり、容易に500 μm 以上（特に500 μm を超える厚さ）、好ましくは700 μm 以上、特に好ましくは1 mm以上とすることができる。厚すぎると、集電体から電極材料まで距離が長くなり、内部インピーダンスが増大する場合もあるので、通常は9 mm以下、好ましくは8 mm以下、特に好ましくは7 mm以下である。最も好ましい態様においては、0.5 mmより大きく4 mm以下の範囲である。

【0022】

このように、本発明の電極成型体では電極材料の厚さを厚くできるので、同じ集電体を用いた場合、従来に比べ電極材料と集電体との体積比を大きくすることができ、エネルギー密度を向上させることができる。

【0023】

集電体の材料選択に特に制限がなければ、集電体の厚さ（ d_2 ）は、薄い方が電極材料：集電体の体積比を大きくできるので好ましい。電極材料：集電体の体積比を特に大きくしたい場合には、集電体の厚さ（ d_2 ）としては、例えば100 μm 以下が好ましく、さらに50 μm 以下、特に30 μm 以下が好ましい。強度的に問題なければ薄いほど好ましいが、一般的な金属を用いた場合は、入手の容易さ等の理由により10 μm 程度以上のものが用いられる。また、集電体として、メッシュ状（穴あき状）のものをを用いることにより、電極材料：集電体の体積比をさらに大きくすることができる。メッシュ状とすることにより、電極材料との密着性も向上する。しかし、メッシュ状にすると集電面積が減少するので、

それらを考慮して適宜選択することが好ましい。

【0024】

本発明では、上記のように電極材料と集電体の厚さを設定することができるので、その結果、電極材料と集電体の体積比を特に大きくした場合には、 $30:1 \sim 100:1$ の範囲とすることが可能である。さらに $30:1 \sim 80:1$ の範囲、特に $30:1 \sim 60:1$ の範囲とすることができる。ここで、電極材料は集電体の全体に形成されるのではなく、図1に示すように通常は外部端子として使用する引き出し部4（一般にタブと呼ばれる）を残して形成する。従って、本発明において、電極材料と集電体の体積比を決める際には、引き出し部4の体積を集電体の体積から差し引いて計算するものとする。即ち、体積比を決めるに当たり、集電体として機能する領域のみを考慮するものとする。

【0025】

本発明では、電池の形態により図2に示すように、1枚の集電体の両側に電極材料を一体化した形状とすることもできる。この場合、反対側の電極材料の厚さ（ d_3 ）も、 d_1 と同様に設定することができるが、所定の体積比を満たす範囲であれば、 d_1 を上記の範囲に設定し、一方 d_3 を $300\mu\text{m}$ 以下の厚さにしても構わない。このような集電体の両側に電極材料を一体化した形態は、この電極を中央において、その両側に対になる電極を設ける場合、正極と負極を積層する場合等に有効に用いられる。

【0026】

図3は、本発明の電極成型体のさらに異なる態様を示す断面図である。この態様は、複数枚の集電体（図の例では3枚）と電極材料を一体成型した電極成型体であり、このような構造は従来まったく知られていない新規な電極構造である。このように複数枚の集電体を用いた電極成型体においては、最外層の電極材料厚さ（ d_4 、 d_4' ）、集電体と集電体の間の設置距離（ d_5 ）等は適宜設定することができる。その際、集電体間の距離は、すべて等しくする必要はなく、図3に示した電極成型体では、集電体3a－集電体3b間距離と集電体3b－集電体3c間距離を異なるように設定してもよい。また、各集電体は、必ず平行に設置しなくても各集電体および電極材料がなるべくバランスよく反応に寄与するような

配置にすればよい。即ち、電極の電子伝導性とイオン伝導性が相殺しない範囲において、電極の厚み方向に複数枚の集電体を挿入した構造をとることができる。

【0027】

同じ集電体を用いた従来電極に比べて、電極材料と集電体との体積比を大きくするためには、 d_4 および d_5 を例えば、前記の d_1 で説明した範囲に設定することで容易に達成できる。 d_4' は、必要とする電池の形態に合わせて適宜設定すればよい。

【0028】

電極材料：集電体の体積比を特に大きくしたい場合には、この場合も、集電体の厚さを選ぶことにより、図1で示した形態で説明した体積比の範囲に容易にすることができる。

【0029】

また、このような複数枚の集電体を用いた電極成型体を用いるときに、対向する電極に近い側の集電体をメッシュ状（穴あき状）とすると、イオンがメッシュを通過でき、遠い側の集電体の利用効率が向上させることができる。図3に示すように、本発明の電極成型体を正極として用いるとき、負極側の集電体3a、さらに3bをメッシュ状（穴あき状）とすると、負極から最も遠い側の集電体3cの利用効率が向上する。

【0030】

さらに本発明では、電極材料の表面に凹凸を設けることもできる。図4に示す例では、表面に凹凸を設けたもので、平坦な場合に比べ表面積が増大している。つまり、本発明の電極成型体は、自己形状保持性であるので、表面形状等の電極形状を比較的に自由に設計することができる。

【0031】

本発明に用いられる集電体としては、炭素の加工体（平板、フィルム、メッシュ）、カーボンブラックを混練した導電性のブチルゴム、金属（ニッケル、亜鉛、銅、スズ、ステンレス鋼、アルミニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、チタン）の加工体（平板、箔、メッシュ）、導電性高分子（ポリアニリン、ポリ

チオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリアセチレン) のフィルム等を挙げることができる。この中から、熱プレスで電極材料と一体成型するに際し、変性、脆化を生じないもの、後述する電解液によって溶解、腐食されないものを適宜選んで用いることができる。一般的には、溶解、腐食されない金属箔、金属メッシュが用いられる。電極材料との密着性を向上させるため、集電体表面は粗面化されていても良い。粗面化は、サンドブラスト、レーザ加工、化学的（または電気化学的）なエッチング処理によって行うことができる。また、前述のようにメッシュ状のものを用いたり、パンチング処理を行って集電体に貫通する穴を多数設けることもできる。

【 0 0 3 2 】

本発明に用いられる高分子活物質としては、電気化学的な酸化還元反応を示す高分子材料を用いることができる。高分子活物質をその機能により次の (i) ～ (i v) に分類して説明する。

【 0 0 3 3 】

(i) 第 1 のタイプは、アニオンのドーブ／脱ドーブおよびプロトンのドーブ／脱ドーブにより酸化還元反応を示す高分子であり、アニリンおよびその誘導体重合体、インドールおよびその誘導体の重合体等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

アニリンの誘導体としては、ビフェニルアニリン、3-メチルアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、3-エチルアニリン、3-n-プロピルアニリン、3-メトキシアニリン、3-エトキシアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン、3, 5-ジエトキシアニリン、3-フェニルアニリン、4-フェニルアニリン、3, 5-ジフェニルアニリン、3-ナフチルアニリン、3-トルイルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、o-フェニレンジアミン、o-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノ安息香酸、アミノベンゾニトリル、アミノベンゾフェノン、アミノアセトフェノン、アミノアントラセン、p-アミノアゾベンゼン、クロロアニリン、フルオロアニリン、アミノジフェニル、アミノジフェニルアミン、アミノニトロフェノール、アミノニトロトルエン等を挙げることができる。またインドールの誘導体としては、5-シアノインドール、5-ニトロインドール、6-ニ

トロインドール等を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

(i i) 第 2 のタイプは、アニオンおよびカチオンのドーブ／脱ドーブにより酸化還元反応を示す高分子であり、ピロール、および N - メチルピロール、N - エチルピロール、N - オクチルピロール等のピロール誘導体の重合体を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

(i i i) 第 3 のタイプは、アニオンのドーブ／脱ドーブにより酸化還元反応を示す高分子であり、チオフェン、および 3 - メチルチオフェン、3 - エチルチオフェン、3, 4 - ジメチルチオフェン、3, 4 - ジエチルチオフェン、2, 5 - エチレンジオキシチオフェン、イソチオナフテン、3 - チオフェン - β - エタンスルフォネール等のチオフェン誘導体の重合体；ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリチアジル、ポリセレノフェン、ポリフラン、ポリテルノフェン、ポリアズレン、ポリインデン、ポリパラフェニレン等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

(i v) 第 4 のタイプは、カチオンのドーブ／脱ドーブおよびプロトンのドーブ／脱ドーブにより酸化還元反応を示す高分子であり、ポリナフチレン、ポリアントラセン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリビピリジン、ポリキノキサリン、ポリジアミノアントラキノン等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

これらの高分子は酸化還元反応を起こす電位がそれぞれ異なるため、所望の電池電圧、あるいは組み合わせる正極、負極の反応電位により適宜選択すれば良い。

【 0 0 3 9 】

また、これらの高分子活物質の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば電解酸化重合法、化学酸化重合法、縮合反応法などが知られている。

【 0 0 4 0 】

本発明に用いられる可塑剤は、高分子活物質に塑性を付与し、柔軟性と加工性を高めることができるものである。本発明では可塑剤を用いることにより、特に

後述する熱プレスの際の成型性を極めて向上させることができる。可塑剤としては沸点200℃以上、蒸気圧5 mmHg (85℃) 以下である有機溶媒が好ましく、具体的には、ジブチルフタレート、ブチルフタリルグリコール酸ブチル、ジ2-エチルヘキシルフタレート、ジイソヘブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジエチルヘキシルアジペート、ジエチルヘキシルセバケート、トリオクチルトリメリテート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、メチルアセチルリシノレート、エポキシアルキルスチアレート、エポキシトリグリセライド、エポキシ化テトラヒドロフタル酸オクチル、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化ポリエチレン等を挙げることができる。この中でも、ジブチルフタレート、ブチルフタリルグリコール酸ブチル、ジエチルヘキシルアジペート、トリオクチルトリメリテートが好ましい。尚、可塑剤は2種類以上を併用してもよい。

【0041】

また、本発明に用いられる導電補助剤としては、電池材料として一般的に用いられるものが用いられ、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、アニリンブラック、気相成長カーボン、黒鉛、活性炭等の導電性炭素粉末；ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ピッチ、セルロース、フェノール樹脂等を焼結、炭化して得られる焼結性炭素粉末および繊維；ニッケル、金、銀、銅、スズ、ステンレス鋼、アルミニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、チタン等の金属粉末または繊維状物；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニルアセチレン、ポリアセチレン等の導電性高分子の粉末または繊維状物等が挙げられる。特に、後述する電解液によって溶解、腐食されないものを適宜選んで用いることが好ましい。

【0042】

これらは、一般的に導電補助剤として用いられているような形状であれば特に制限は無く、例えば粒径（3次元的に最も大きな径）が20 μm以下程度、好ましくは5 μm以下程度の粒子、あるいは直径0.01～10 μm、長さ0.5～100 μm程度のファイバー等の形状のものを用いることができる。

【0043】

本発明において、可塑剤の量は、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を合わせた重量に対して、2～15重量%が好ましい。一般に可塑剤の混合割合を増やすことにより、成型性が向上し、後述するように熱プレスで成型する際に成型が容易になり、電極のヒビ割れ、欠けが生じ難くなる。そのため低温で成型することが可能になり、高分子の熱分解温度より十分に低い温度で成型することができるので、高分子主鎖の切断等が生じることが無く、従って電氣的な活性を保つことができる。成型性を考慮すると特に5重量%以上が好ましい。一方、可塑剤は本質的に絶縁物であるので、電極のエネルギー密度およびパワー密度を考慮すると10重量%以下が好ましい。

【0044】

高分子活物質と導電補助剤の比率は、高分子活物質：導電補助剤の重量比で、50：50～90：10の範囲が好ましく、特に75：25～90：10の範囲が好ましい。

【0045】

次に、本発明の電極成型体の製造方法について説明する。

【0046】

本発明の製造方法では、高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を含む電極材料を混合し（以下、電極材料の混合物を電極合剤ともいう。）、これを少なくとも1枚の集電体と共に熱プレスするものである。

【0047】

混合する際に用いる高分子活物質は、予め、例えば瑪瑙乳鉢、アナリティカルミル等を用いて、平均粒径が20メッシュ以下、特に60メッシュ以下に粉砕することが好ましい。

【0048】

粉砕した高分子活物質、導電補助剤および可塑剤は、どのような方法によって混合してもよい。例えば、粉体状の高分子活物質および導電補助剤に可塑剤を加えてそのままかき混ぜててもよいし、あるいは混合分散の補助のために適当な溶媒を用いてよく混合した後に、溶媒を除去（例えば乾燥により）してもよい。

【0049】

次に、このような電極合剤を集電体と一体成型するには、金型等の型を用いてプレスすることが好ましく、成型用の型としては、高温での形状、寸法安定性を考慮するとステンレス鋼、超高度鋼等を用いることが好ましい。型の形状を変えることにより所望の形状の電極成型体を得ることができる。例えば、型の表面に凹凸を設けることにより、電極成型体の電極材料表面に凹凸を設けることができる。

【 0 0 5 0 】

図 1 に示した形態の電極成型体を形成するには、型に集電体を敷設し、その上に電極材料を混合した電極合剤を充填し、加圧用の上部型を被せ、例えば $40 \sim 200 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力を加え、例えば $150 \sim 300^\circ\text{C}$ に加熱する。加圧・加熱の方法は特に制限はない。可塑剤の存在により高分子活物質粉末が容易に溶融する。冷却後に型から取り出すことにより、高分子活物質が導電補助剤も含んだ状態で集電体に密着して一体となった成型体を得られる。

【 0 0 5 1 】

このときの、加圧圧力、加熱温度等の成型条件は、用いる高分子活物質の材料の種類、重合度等の物性、成型品の形状、寸法、使用する金型の熱容量等によって適宜変更することができるが、概ね上記範囲中、高分子活物質に悪影響が出ない範囲において適当に組み合わせればよい。成型時間についても、適宜条件を設定することができる。

【 0 0 5 2 】

また、図 2 に示した形態の電極成型体を形成するには、型内部で、電極合剤の間に集電体が挟まれるように、電極合剤を 2 回分けて充填し、その後一回の熱プレスによって成型体を得てもよいし、あるいは、図 1 のような成型体を得た後、再度型を用いて集電体の反対側の上に電極合剤粉末を載せて充填し、熱プレスしてもよい。さらには、電極合剤だけで成型体を形成し、その成型体を図 1 のような電極成型体の集電体の反対側（図 1 では下側面）に合わせて、再度熱プレスしてもよい。

【 0 0 5 3 】

さらに、図 3 に示したような複数枚の集電体が一体成型された電極成型体を形

成するには、上述のような1回の熱プレスで行ってもよい。あるいは、図1の形態の電極成型体を製造した後、再度型を用いてその固まった電極合剤上に集電体を載せ、その上に電極合剤粉末を載せて熱プレスすると、2枚の集電体を有する電極成型体を得られ、これを必要回数繰り返すことにより所望の枚数の集電体を有する電極成型体を得ることができる。あるいは、図1の形態の電極成型体を複数枚製造し、それを積層して熱プレスしてもよい。

【0054】

このような製造方法で製造された電極成型体は、空孔率が例えば20～30%程度で比較的密に詰まっており、高分子活物質の種類にもよるが、いわゆるプラスチック成型体として認識される程度に比較的固い性状のものが得られる。

【0055】

本発明の二次電池は、このような電極成型体を正極または負極の少なくとも一方に用いるものである。どちらの電極に用いるかは高分子活物質の種類と電解液および対向電極との組み合わせ等に基づいて決められる。

【0056】

本発明の二次電池は、正極と負極がショートしないように例えばセパレータを間に挟んで対向させて積層し、所定の電解液を保持させて所定の容器に収納したもの、またはセパレータの代わりに固体電解質を用いたものである。

【0057】

本発明の二次電池に用いられる電解液を分類すると次のようなものが挙げられる。

【0058】

非水系電解液では LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 KPF_6 、 KClO_4 、 $n-(\text{Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 $n-(\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 LiAlCl_4 等の電解質を極性の大きい溶媒に溶解したものが用いられる。溶媒として、具体的にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、トリエチルホスファイト、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスル

ホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジクロロエタン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらは2種類以上混合して用いることができる。

【0059】

中性電解液では硫酸銅、硫酸亜鉛等の金属のスルホン化塩水溶液、塩化銅、塩化亜鉛等の金属の塩化物水溶液などを用いることができる。

【0060】

また、プロトン系電解液では硫酸、リン酸、塩酸の水溶液、または HBF_4 、 HPF_6 、 HClO_4 、 HAlO_4 などのプロトン源を含む非水溶液を用いることができる。この際の非水系の溶媒として、具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、トリエチルホスファイト、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジクロロエタン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、ジエチルカーボネート等を挙げることができ、これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0061】

そして、高分子活物質の機能のプロトンのドーブ／脱ドーブによる酸化還元反応を利用する場合は、電解液中にプロトンの存在が必要であるため、上記プロトン系の電解液が用いられ、一般的に酸性の水溶液が利用されるが、 HBF_4 、 HPF_6 、 HClO_4 、 HAlO_4 などのプロトン源を含む非水溶液でも使用可能である。

【0062】

一方、高分子活物質のカチオンまたはアニオンのドーブ／脱ドーブを利用する場合は、電解液中にアニオンあるいはカチオンが存在すれば反応可能なため、上記の非水系電解液、中性電解液、プロトン系電解液のいずれでも利用可能なことが多い。

【0063】

セパレータとしては、電解質溶液のイオン透過性であり、かつ液保持性に優れ

た材料が用いられる。例えば、ガラス繊維フィルタ；ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子ポアフィルタ不織布や多孔質延伸体；およびガラス繊維とこれらの高分子とからなる不織布や多孔質延伸体が挙げられる。

【0064】

また、セパレータの代りに用いられる固体電解質としては、非水系では、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI 等の金属ハロゲン化物、 RbAg_4I_5 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ 等の無機系材料；およびポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリックスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリックス中に溶解した高分子電解質複合体、もしくはこれらのゲル架橋体、更にはこれらポリマーマトリックス中に前述の電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質を挙げることができる。

【0065】

プロトン伝導性固体電解質としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリールスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。また、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等の極性高分子と硫酸、リン酸、塩酸などの無機酸との混合体を用いてもよい。

【0066】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0067】

<実施例1>

この実施例は、集電体1枚に対して電極材料を熱プレスして一体成型した電極成型体（図1に示したような形態）を正極に用いて図4に示す電池を構成した例である。

【0068】

（実施例1の電池の製造方法）

まず、以下の（1）～（4）により電極成型体の製造について説明する。

【0069】

(1) 正極電極合剤の作製:

1M ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液と1Mアニリンモノマー水溶液を室温で3時間混合攪拌して、徐々に重合反応を進行させた。得られた重合反応生成物は、めのう乳鉢を用いて60メッシュ以下に粉砕した。そのものに1Mパラトルエンスルホン酸水溶液を添加して、65℃で12時間攪拌してポリアニリン(PAn)にパラトルエンスルホン酸アニオン(pTOS⁻)のドーピングを行ない、導電性を有するPAn/pTOS⁻の粉末を得た。

【0070】

この粉末を80wt%、導電補助剤として気相成長カーボン10wt%、可塑剤としてブチルフタリルグリコール酸ブチル10wt%を混合し、これに溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを適量添加して十分に混練した後、150℃で30分乾燥させ溶媒を蒸発させた。乾燥後、これをメノウ乳鉢中に入れ粉砕し、PAn/pTOS⁻粉末、気相成長カーボン、ブチルフタリルグリコール酸ブチルから成る粉末状の電極合剤を得た。

【0071】

(2) 成型用金型内部への集電体の敷設:

電極成型用の金型として、幅3cm、長さ6cm、深さ1cmの凹部が形成されているステンレス鋼製金型を用意した。この金型内部に、集電体として用いる厚み50μm、幅3cm、長さ6cmのニッケル箔を埋設した。このニッケル箔の表面は、予めサンドブラスト法により粗面化処理を施した。

【0072】

(3) 電極合剤の充填と熱プレスによる成型:

敷設された集電体の一部に、厚み1cm、長さ1cm、幅3cmの直方体のステンレス鋼を集電体の長手方向の末端に配置してマスキングした。マスキングされた部分では、集電体上に電極材料が形成されないのであとで電極引き出し部として用いる。

【0073】

次に(1)で製造した電極合剤粉末3.9gを、金型内に敷設された集電体上

に均一に充填し、幅 3 c m、長さ 5 c m、厚み 5 c m の直方体の押し金型を用い温度 2 0 0 ℃、圧力 1 0 0 k g f / c m²、時間 3 0 分の条件で熱プレスし、ニッケル集電体 9 と電極材料 1 0 が一体化した電極成型体 1 1 を得た。得られた電極は厚み 3 m m（但し、集電体の厚さを含まない。）、長さ 5 c m、幅 3 c m で密度は 0. 8 7 g / c m³であった。従って、この電極成型体の電極材料体積と、集電体体積（外部端子引き出し部を含まない。）の比は、6 0 : 1 である。

【 0 0 7 4 】

（４）電池の作製：

図 4 に示すように、正極として、（３）により作製したニッケル集電体 9 と電極材料 1 0 を一体成型した電極成型体 1 1 を用い、一方、負極として厚み 2 0 0 μ m、幅 3 c m、長さ 5 c m のリチウム金属箔 6 を用いて次のように電池を作製した。

【 0 0 7 5 】

まず、外装材 8 として用いるフィルムとして、ポリエチレン／アルミニウム／ポリプロピレンの三層構造で形成された厚み 1 0 0 μ m のラミネートフィルムを用意し、長さ 6 c m、幅 4 c m に加工した。これを 2 枚準備し、ポリプロピレン側を対向させ、長方形の三辺をそれぞれ幅 5 m m で融着して袋状とした。

【 0 0 7 6 】

この袋に、厚み 2 5 μ m のポリプロピレン製多孔性セパレータ 7 を介して、正極と負極を対向させて入れた。この際、正極からニッケル集電体 9 の一部（上部に電極材料が形成されていない部分）、負極からはリチウム金属箔 6 の一部を外部端子として袋の外部に突き出すように設置した。

【 0 0 7 7 】

これを真空チャンバー中に入れ、1 0 分間 1 0 m m H g で真空引きした後、1 M の 6 フッ化リン酸リチウム（以下、L i P F₆）を支持塩とするプロピレンカーボネートとジメトキシエタン（以下、P C + D M E）混合溶媒を注入し、その後の袋の開放部を真空熱融着し、これを外装材 8 として電池を完成させた。なお、図面では電解液を表示していない。

【 0 0 7 8 】

(実施例 1 の電池の特性)

このように作製した電池の特性を測定した。完成した電池素子を 3.6 V まで電極当たり 10 mA/cm^2 で定電流充電を行い、電極当たり 10 mA/cm^2 と 100 mA/cm^2 の定電流放電でそれぞれ 2.8 V になる容量まで放電した。その放電特性 (電圧 v s 容量曲線) を図 6 に示す。

【0079】

また、体積当たりのエネルギー密度を算出するため、電池セルの体積を計算したところ 6.3 cm^3 であった。

【0080】

尚、この実施例の電極反応では、充電時には電解液から正極活物質ポリアニリンへの PF_6^- アニオンのドーピング、電解液から負極金属リチウム上へのリチウム金属の析出が生じ、放電時には逆に正極活物質ポリアニリンから PF_6^- アニオン電解液への脱ドーピング、負極金属リチウムから電解液へのリチウムイオンの溶出が生じる。

【0081】

(エネルギー密度の計算)

電池のエネルギー密度は、一般的に放電電流の大きさにより異なる値が得られる。従って、エネルギー密度を比較するためには、一定の電流値で放電した場合の容量を比較する必要がある。ここでは、放電電流として 10 mA/cm^2 、 100 mA/cm^2 の放電電流でそれぞれ容量を測定し、エネルギー密度を算出した。

【0082】

得られた容量は、 10 mA/cm^2 放電時は 182.5 mAh 、 100 mA/cm^2 放電時は 64 mAh である。これを電池セルの体積で割って電池体積あたりの容量を求めると、 10 mA/cm^2 放電時は 29.0 mAh/cm^3 、 100 mA/cm^2 放電時は 10.2 mAh/cm^3 であった。

【0083】

次にエネルギー密度を計算するために、 10 mA/cm^2 放電時の平均電圧および 100 mA/cm^2 放電時の平均電圧を図 6 から読みとると、それぞれ 3.

5 V、3.1 Vである。前述の単位電池体積あたりの容量との積を求め、これをエネルギー密度とした。実施例 1 の電池のエネルギー密度は $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時は $101.5 \text{ mWh} / \text{cm}^3$ 、 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時は $31.6 \text{ mWh} / \text{cm}^3$ であった。このように一般的に電池のエネルギー密度は放電電流の大きさにより異なった値が得られ、放電電流が小さい程、大きな値が得られる。従って単にエネルギー密度と称した場合、放電電流値を明示する事が必要であるため、本発明では特にことわらない限り、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時のエネルギー密度を「エネルギー密度」というものとする。

【0084】

このように、実施例 1 の電池のエネルギー密度は $101.5 \text{ mWh} / \text{cm}^3$ であって、後述する比較例 1 の電池のエネルギー密度 $32.5 \text{ mWh} / \text{cm}^3$ と比べて 3 倍以上大きな値である。これは、本実施例で用いた正極の電極が、比較例 1 と比べて厚く、高密度であり、電池セルに充填可能な活物質の重量が多いためである。

【0085】

(内部インピーダンス)

電池の特性としてエネルギー密度と並んで重要な値にパワー密度がある。この値は主に電池の内部インピーダンスに影響され、この値が小さい程、パワー密度の優れる電池が得られることになる。そこで内部インピーダンスを、パワー密度の指標とすることができる。図 6 中の初期の電圧ドロップ (ΔV) は作製した電池自体の内部インピーダンス (Z) によるもので、

$$\Delta V = I \times Z$$

で表される。この式から、電池の内部インピーダンスを計算すると、図 6 から放電電流が $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の時、 ΔV は 0.4 V なので $Z = 4.0 \Omega$ となる。同様の方法で $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電圧ドロップからもインピーダンスを算出する事が可能であるが、本発明では放電電流 $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の時の電圧ドロップから求めた値を、内部インピーダンスとして用いた。

【0086】

このように、本実施例の内部インピーダンスは、 4.0Ω であって、電極厚み

が比較例 1 と比べて 6 倍であるのにも係わらず、比較例 1 の 5. 0 Ω より小さくなっている。

【 0 0 8 7 】

(エネルギー密度比)

もう一つのパワー密度の指標として、放電電流によるエネルギー密度の違いを用いることができる。本発明では 1 0 0 m A / c m ² 放電時のエネルギー密度と 1 0 m A / c m ² 放電時のエネルギー密度の比を算出した。放電電流値によりエネルギー密度が異なることは既に説明したが、放電電流値を大きくした場合のエネルギー密度の減少が小さいほど、パワー密度が大きい優れた電池である。即ち

$$\text{エネルギー密度比} = (100 \text{ mA} / \text{cm}^2 \text{ 放電時のエネルギー密度}) / (10 \text{ mA} / \text{cm}^2 \text{ 放電時のエネルギー密度})$$

が大きいほどパワー密度に優れた電池と見なすことができる。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 では、0. 3 1 で、比較例 1 の 0. 2 9 より大きい。このように、本実施例 1 の電極厚みが比較例 1 と比べて 6 倍であるのにも係わらず、パワー密度 (内部インピーダンス、エネルギー密度比) が比較例 1 より優れているのは、実施例 1 では、正極電極と集電体を熱プレスにより一体成型したことにより集電体であるニッケル箔との接触面積が増大し、正極電極材料と集電体との接触抵抗が小さくなっているためである。

【 0 0 8 9 】

< 実施例 2 >

実施例 2 は、集電体と電極材料を一体成型する熱プレスを 3 回繰り返す、厚み方向に 3 枚の集電体を有する電極成型体を作製し、これを正極として用いて、電池を構成した。

【 0 0 9 0 】

まず、実施例 1 と同じ材料を用いて、同じ方法で集電体と一体成型した正極電極を形成後、この一体化電極を金型中に残し、成型用金型に実施例 1 で用いたニッケル集電体を金型中に敷設した。次に実施例 1 と同じニッケル集電体を金型中

に敷設した後、実施例 1 と同じ正極合剤を均一に充填した後に実施例 1 と同じ条件で熱プレスを行った。この作業をもう一度繰り返し 3 枚の集電体が含まれる一体化した成型体を得た。次にニッケル集電体の外部引き出し部を溶接し、一つの正極外部端子とした。

【0091】

このようにして得られた電極成型体の厚さは 9 mm (但し、集電体の厚さを含まない。)、長さ 5 cm、幅 3 cm で密度は 0.87 g/cm^3 であった。この電極成型体の電極材料体積と、集電体体積の比は、実施例 1 と同じで 60 : 1 である。

【0092】

負極電極には、実施例 1 と同様にリチウム金属箔を用いて、その後も実施例 1 と同様にして電池を完成した。得られた電池の体積は 15.3 cm^3 であった。電池特性を実施例 1 と同様に測定し、次の結果を得た。

【0093】

(容量)

10 mA/cm^2 放電時 : 574 mAh

100 mA/cm^2 放電時 : 372 mAh

(電池体積あたりの容量)

10 mA/cm^2 放電時 : 37.5 mAh/cm^3

100 mA/cm^2 放電時 : 24.3 mAh/cm^3

(エネルギー密度)

10 mA/cm^2 放電時 : 116.2 mWh/cm^3

100 mA/cm^2 放電時 : 75.2 mWh/cm^3

(内部インピーダンス)

2.0Ω

(エネルギー密度比)

0.64

【0094】

実施例 2 は、実施例 1 と比べて電極の厚みが 9 mm と 3 倍厚く、また比較例 1

と比べて 1 8 倍もの厚い電極を有しており、また比較例 2 と比べては正極の電極密度が大きく、かつ厚い電極が形成可能なため、電池中の正極活物質を多くすることが可能であり、このためエネルギー密度の非常に大きな電池を得ることができた。また、実施例 1 の電池と同じ理由で電池の内部インピーダンスが小さく、パワー密度の大きな電池を得ることができた。

【0095】

また、実施例 2 では集電体を電極中に複数挿入することにより、電極厚みを厚くしても、集電体が集電しなければならない電極活物質との距離を一定にすることができる。即ち、実施例 1 のように 1 枚だけの集電体を用いた電極成型体では、電極の厚みを増大させると、集電体と電極活物質との平均距離が増大し、電極自体の内部抵抗により、電極が反応するために必要な電子が、十分に集電体から供給されなかったり、あるいは電極からの電子が十分集電体に到達しないという問題が生じるが、この実施例のように複数枚の集電体を一体成型することで、集電体と電極活物質との平均距離を増大させることなく、厚い電極を得ることができる。

【0096】

このように本発明の製造方法では、電池の設計自由度が大きいことが明らかである。

【0097】

＜実施例 3＞

実施例 3 は、正極電極活物質にポリシアノインドールを用いたこと、電解液が中性の 1 M 硫酸亜鉛水溶液であること、負極が金属亜鉛であること以外はすべて実施例 1 と同様である。

【0098】

まず、1 M 硫酸鉄エタノール溶液と 1 M シアノインドール水溶液を室温で 3 時間混合攪拌して、徐々に重合反応を進行させた。DMF で洗浄濾過して得られた重合反応生成物を、瑪瑙乳鉢を用いて 60 メッシュ以下に粉碎した。得られたポリシアノインドールは重合反応中に硫酸イオンがドーピングされているため、あらためてドーピング処理は実施しなかった。

【0099】

こうして得られた硫酸イオンをドーピングしたポリシアノインドール粉末を用い、実施例1と同じ方法でポリシアノインドール、気相成長カーボン、ブチルフタルリグリコール酸ブチルから成る粉末状の電極合剤を得た。

【0100】

この正極電極合剤を用いて、実施例1と同じ方法で熱プレスを行いニッケル集電体と一体成型した厚み3mmの正極用の電極成型体を得た。電極成型体の形状は、実施例1と同じである。

【0101】

電解液として1Mの硫酸亜鉛水溶液を用い、負極として厚み50 μ m、幅3cm、長さ5cmの金属亜鉛を用い、実施例1と同様にして電池を作製した。電池の体積は6.2 cm^3 であった。

【0102】

実施例3の電池では、充電時には電解液から正極活物質ポリシアノインドールへの硫酸イオンのドーブ、電解液中の亜鉛イオンから負極金属亜鉛への析出が生じ、逆に放電時には電解液への正極活物質ポリシアノインドールの硫酸イオンの脱ドーブ、負極金属亜鉛から電解液中への亜鉛イオンの溶出を生じる。

【0103】

電池特性を測定するにあたり、1.4Vまで電極当たり10mA/ cm^2 で定電流充電を行い、電極当たり10mA/ cm^2 、100mA/ cm^2 の定電流でそれぞれ0Vになる容量まで放電した。電池特性は、次の通りである。

【0104】

(容量)

10mA/ cm^2 放電時：202.8mAh

100mA/ cm^2 放電時：174mAh

(電池体積あたりの容量)

10mA/ cm^2 放電時：32.7mAh/ cm^3

100mA/ cm^2 放電時：28.1mAh/ cm^3

(エネルギー密度)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $42.5 \text{ mWh} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $33.7 \text{ mWh} / \text{cm}^3$

(内部インピーダンス)

0.5Ω

(エネルギー密度比)

0.79

【0105】

この実施例 3 の電池は、同じ電池系である後述する比較例 3 と比べると、正極電極が 6 倍厚く、正極の電極密度も高いので、エネルギー密度が大きいことがわかる。また、実施例 1 の電池と同じ理由で電池の内部インピーダンスが小さく、パワー密度の大きな電池を得ることができた。

【0106】

また、水系の電解液の伝導度は有機系の電解液に比べ大きく、電解液中のイオン移動が速いため、中性の水系電解液を利用している本実施例は、実施例 1、2 および比較例 1、2 と比べてさらにパワー密度に優れている。

【0107】

<実施例 4>

実施例 4 では、正極用の電極成型体を作製するにあたり、実施例 3 と同様の集電体および電極材料を用いて、一体成型する熱プレスを経 3 回繰り返して（作製方法は実施例 2 に準じて行った。）、厚み方向に 3 枚の集電体を有する電極成型体を作製した。電極成型体の形状は、実施例 2 と同じである。

【0108】

そして、負極および電解液を実施例 3 と同様のものを用いて、電池を作製した。電池の体積は 14.9 cm^3 であった。

【0109】

実施例 3 と同じ評価方法により、次の結果を得た。

【0110】

(容量)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : 670 mAh

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : 621 mAh

(電池体積あたりの容量)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $44.9 \text{ mAh} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $41.6 \text{ mAh} / \text{cm}^3$

(エネルギー密度)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $58.4 \text{ mWh} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $50.0 \text{ mWh} / \text{cm}^3$

(内部インピーダンス)

0.3Ω

(エネルギー密度比)

0.86

【0111】

実施例4の正極用の電極成型体は、後述する比較例4と比べて6倍厚い電極を有しており、電池のエネルギー密度がきわめて大きい。また、中性の電解液を利用しているため、実施例1、2および比較例1、2と比べてパワー密度に優れた電池を得ることが可能な点は、実施例3と同じである。

【0112】

<実施例5>

実施例5の電池では、正極側に、本発明の電極成型体を用い、負極側には高分子活物質を従来法によって成膜した電極を用いた。

【0113】

即ち、正極には集電体に厚み $50 \mu\text{m}$ のタンタル箔を用いた以外は実施例3と同様の一体成型した電極成型体(即ち、電極活物質はポリシアノインドール)を用いた。

【0114】

一方、負極のポリフェニルキノキサリン電極を次のように作製した。ポリフェニルキノキサリン $65 \text{ wt} \%$ 、気相成長カーボンを $35 \text{ wt} \%$ をこれに溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンを適量添加して十分に混練してペーストとした。まず、このペーストを用いて、ドクターブレード法で導電性ゴム(厚み 100

μm 、幅 3 cm、長さ 6 cm) 上に、幅 3 cm、長さ 5 cm で成膜し、 125°C 、30 分で乾燥した。得られた電極は厚み 1 mm、密度 0.4 g/cm^3 であったが、乾燥時に電極材料の表面にひび割れが生じており、集電体である導電性ゴムからの欠落が観察された。そこで次に厚み $500\text{ }\mu\text{m}$ に成膜したところ、ひび割れが無く、導電性ゴムからの欠落がない負極電極を得ることができたので、これを負極に用いることにした。得られた電極の密度は 0.42 g/cm^3 であった。

【0115】

この正極と負極、電解液に 2 M の硫酸水溶液を用いて、実施例 1 と同じ方法で電池を作製した。電池の体積は 7.2 cm^3 であった。

【0116】

この電池の電極反応は、充電時には電解液から正極活物質ポリシアノインドールへのプロトンのドーブ、負極ポリフェニルキノキサリンから電解液へのプロトンの放出が生じ、放電時にはこれとは逆に、電解液への正極活物質ポリシアノインドールのプロトンの脱ドーブ、電解液から負極ポリフェニルキノキサリンへのプロトンの吸着を生じる反応である。

【0117】

電池特性を測定するにあたり、 1.3 V まで電極当たり 10 mA/cm^2 で定電流充電を行い、電極当たり 10 mA/cm^2 、 100 mA/cm^2 の定電流放電で 0 V になる容量まで放電した。電池特性は、次の通りである。

【0118】

(容量)

10 mA/cm^2 放電時: 98 mAh

100 mA/cm^2 放電時: 84 mAh

(電池体積あたりの容量)

10 mA/cm^2 放電時: 13.6 mAh/cm^3

100 mA/cm^2 放電時: 11.7 mAh/cm^3

(エネルギー密度)

10 mA/cm^2 放電時: 16.3 mWh/cm^3

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: $13.5 \text{ mWh} / \text{cm}^3$

(インピーダンス)

0.1Ω

【0119】

この実施例 5 は、同じ電池系である比較例 5 と比べて正極の電極密度が高いが、負極は従来技術の方法で製造しているため、電池全体の容量としては比較例 5 と殆ど差が表れなかった。即ち、電池全体の容量としては、正負極のうちどちらか小さい方の電極容量で制限されるために、本実施例 5 では正極電極が十分な容量をもっているのに対し、これに見合う容量を負極が有していないために電池全体としては十分な容量を得ることができなかったためである。

【0120】

しかしながら、パワー密度の観点からは、正極を熱プレスにより集電体と一体成型している構造のため、内部インピーダンスが小さく、大電流放電特性に優れた電池を得ることができた。

【0121】

また、実施例 5 の構成の電池の場合、酸性の水系電解液を利用しているため、両電極ともにプロトンの酸化還元により電極反応が生じ、これにより充放電が行なわれる。プロトンの酸性水溶液中の移動が他のイオンに比べて速いため、実施例 3、4 および比較例 3、4 と比べてもパワー密度に優れている。

【0122】

<実施例 6>

実施例 6 では、正極、負極の両方に電極成型体を用いた。正極には、実施例 5 と同じ電極成型体（集電体 $50 \mu\text{m}$ のタンタル箔、電極活物質はポリシアノインドル）を用い、一方、負極電極用の電極成型体は次のように作製した。尚、その他、電解液等はすべて実施例 5 と同じである。

【0123】

ポリフェニルキノキサリン粉末を $75 \text{ wt} \%$ 、導電補助剤として気相成長カーボン $15 \text{ wt} \%$ 、可塑剤としてブチルフタリルグリコール酸ブチル $10 \text{ wt} \%$ を混合し、これに溶媒としての N-メチル-2-ピロリドンを適量添加して十分に

混練、150℃で30分乾燥させ溶媒を蒸発させた。乾燥後、これを瑪瑙乳鉢中に入れ粉碎し、ポリフェニルキノキサリン粉末、気相成長カーボン、ブチルフタリルグリコール酸ブチルから成る粉末状の電極合剤を得た。

【0124】

この負極電極合剤3.7gを予め集電体としてのタンタル箔が敷設されている金型中に均一に充填し、200℃、150kgf/cm²、30分の条件で熱プレスし、集電体と一体化した負極電極を得た。電極厚みは3mm、この負極電極の密度は0.84g/cm³であった。

【0125】

実施例5と同じ電解液を用いて、同様にして電池を作製した。電池の体積は10.8cm³であった。実施例6の電池の電極反応は実施例5と同じである。

【0126】

電池特性の評価を、実施例5と同じ方法で行い次の結果を得た。

【0127】

(容量)

10mA/cm²放電時：601mAh

100mA/cm²放電時：594mAh

(電池体積あたりの容量)

10mA/cm²放電時：55.6mAh/cm³

100mA/cm²放電時：55.0mAh/cm³

(エネルギー密度)

10mA/cm²放電時：66.7mWh/cm³

100mA/cm²放電時：63.3mWh/cm³

(内部インピーダンス)

0.1Ω

(エネルギー密度比)

0.94

【0128】

この実施例6は、正極、負極の両方に電極成型体を利用しているため、実施例

5 に比べて、負極の電極密度が大きく、電極厚みを大きくすることができたので、電池のエネルギー密度を大きくすることができた。

【0 1 2 9】

また、実施例 6 では、酸性の水系電解液を利用しているため、実施例 5 と同じ理由でパワー密度に優れる。

【0 1 3 0】

<実施例 7>

実施例 7 では、表面に凹凸を設けた電極成型体を負極側に用い、その他は実施例 6 と同様にして電池を構成した。負極の成型は次のように行った。

【0 1 3 1】

実施例 1 と同じ手順により、金型内部にタンタル集電体を敷設し、その一部をステンレス鋼によりマスキングし、電極合剤粉末 3. 7 g を金型内に敷設された集電体上に均一に充填した。次に、これをプレスするための型として、押圧面の表面に、幅 0. 5 mm、深さ 0. 5 mm の溝が、0. 5 mm 間隔で形成された凹凸が設けられている直方体の押し金型を用意し、温度 2 0 0 ℃、圧力 1 0 0 k g f / c m²、時間 3 0 分の条件で熱プレスし、集電体と電極材料が一体成型された電極成型体を得た。

【0 1 3 2】

得られた電極成型体は、厚み 3 mm、長さ 5 cm、幅 3 cm で密度は 0. 8 7 g / c m³ であり、また表面には、押し金型表面の形状に対応した幅 0. 5 mm、深さ 0. 5 mm の溝が 0. 5 mm 間隔で均等に形成されていた。

【0 1 3 3】

その後、実施例 6 と同様にして電池を作製した。電池の体積は 1 0. 6 c m³ であった。

【0 1 3 4】

得られた電池の特性は、次の通りである。

【0 1 3 5】

(容量)

1 0 mA / c m² 放電時 : 6 3 1 mA h

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : 634 mA h

(電池体積あたりの容量)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $59.5 \text{ mA h} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $59.8 \text{ mA h} / \text{cm}^3$

(エネルギー密度)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $71.4 \text{ mW h} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時 : $71.6 \text{ mW h} / \text{cm}^3$

(内部インピーダンス)

0.03Ω

(エネルギー密度比)

1.0

【0136】

実施例 7 では電極表面に凹凸を設けているので、実施例 6 と比べて電極と電解液の接触面積を大きくなっており、電解液と電極活物質間のイオン移動が効率よく進行する。そのため、電解液と電極活物質間のイオン抵抗が小さく、実施例 6 と比べて電池の内部インピーダンスが小さく、さらにパワー密度の大きな電池を得ることができた。

【0137】

<比較例 1>

比較例 1 は、正極に電極成型体を用いずに、ドクターブレード法で作製した従来の電極を用いた以外、実施例 1 と同一の構造である。正極の作製は、次のように行った。

【0138】

実施例 1 と同じ方法で作製したポリアニリン粉末を $80 \text{ wt} \%$ 、導電補助剤として気相成長カーボン $10 \text{ wt} \%$ 、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン $10 \text{ wt} \%$ を混合し、これに溶媒としての N-メチル-2-ピロリドンを適量添加して十分に混練した。このペーストをドクターブレード法でニッケル集電体上に成膜し、 120°C で 15 分間乾燥させた。この際、ドクターブレードの間隔を調整し、乾燥後の電極の正極厚みを $100 \mu\text{m}$ から $200 \mu\text{m}$ 間隔で変化させた。

【0 1 3 9】

電極の厚みを増大させると、乾燥時に電極がひび割れ、集電体との欠落が生じ電池用電極としては不都合である。しかし、電極の厚みが薄いと電池としては十分な容量が得られないため、集電体上の電極がひび割れを生じない範囲で、最大の厚みになるように作製を繰り返した。この結果、 $700\mu\text{m}$ 以上では、電極の表面にひび割れが生じ、電池用電極としては不適であり、従来のドクターブレード法で製造可能な電極厚みは最大でも $500\mu\text{m}$ であることが判明した。

【0 1 4 0】

従って、ドクターブレード法で形成する電極の電極材料厚みは、すべて $500\mu\text{m}$ とした。

【0 1 4 1】

その後、この正極を用いて、実施例 1 と同様にして電池を作製した。得られた電池の体積は 2.25cm^3 であった。電池特性を実施例 1 と同様に測定し、次の結果を得た。

【0 1 4 2】

(容量)

$10\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: 21.0mAh

$100\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: 7.0mAh

(電池体積あたりの容量)

$10\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: $9.3\text{mAh}/\text{cm}^3$

$100\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: $3.2\text{mAh}/\text{cm}^3$

(エネルギー密度)

$10\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: $32.5\text{mWh}/\text{cm}^3$

$100\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電時: $9.6\text{mWh}/\text{cm}^3$

(内部インピーダンス)

5.0Ω

【0 1 4 3】

<比較例 2>

比較例 2 は、正極電極活物質にポリアニリンを用い、熱プレスせず従来の方法

で集電体を電極中に 3 枚挿入した以外は実施例 2 と同一の構造である。正極電極の形成は、次のように行った。

【0 1 4 4】

比較例 1 と同じ方法で正極電極をニッケル集電体上に形成した後、この電極上にニッケル集電体を重ねて同じ方法で電極を製造した。この方法では、第一の電極と第二の集電体の一体化はなされず、結局、比較例 1 と同じ構造の電極が 2 つ得られることになった。電池の製造にあたっては、比較例 1 と同じ電極を 3 枚積み重ね、外部端子となる電極が形成されていない部分のニッケル集電体の部分を溶接し、一つの正極とした。

【0 1 4 5】

その後、実施例 2 と同様にして電池を構成した。電池の体積は 2.95 cm^3 であった。電池特性を同様に測定し、次の結果を得た。

【0 1 4 6】

(容量)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: 69.0 mA h

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: 21.1 mA h

(電池体積あたりの容量)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: $23.8 \text{ mA h} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: $7.2 \text{ mA h} / \text{cm}^3$

(エネルギー密度)

$10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: $83.3 \text{ mW h} / \text{cm}^3$

$100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 放電時: $21.1 \text{ mW h} / \text{cm}^3$

(内部インピーダンス)

7.0Ω

【0 1 4 7】

<比較例 3>

正極活物質にポリシアノインドールを用い、熱プレスによらず従来のドクターブレード法により正極を形成した以外は、実施例 3 と同様にして電池を構成した。作製した電池の体積は 2.2 cm^3 であった。電池特性は次の通りである。

【0148】

(容量)

10 mA/cm²放電時: 43.1 mAh

100 mA/cm²放電時: 29.0 mAh

(電池体積あたりの容量)

10 mA/cm²放電時: 19.5 mAh/cm³

100 mA/cm²放電時: 13.2 mAh/cm³

(エネルギー密度)

10 mA/cm²放電時: 25.4 mWh/cm³

100 mA/cm²放電時: 14.5 mWh/cm³

(内部インピーダンス)

2.0 Ω

【0149】

<比較例4>

正極活物質にポリシアノインドールを用い、熱プレスによらず従来のドクターブレード法により、3枚の集電体を電極中に挿入した構造の電極を形成した以外は、実施例4と同様にして電池を構成した。作製した電池の体積は3.08 cm³であった。電池特性は次の通りである。

【0150】

(容量)

10 mA/cm²放電時: 102 mAh

100 mA/cm²放電時: 71.2 mAh

(電池体積あたりの容量)

10 mA/cm²放電時: 33.1 mAh/cm³

100 mA/cm²放電時: 23.1 mAh/cm³

(エネルギー密度)

10 mA/cm²放電時: 43.6 mWh/cm³

100 mA/cm²放電時: 25.4 mWh/cm³

(内部インピーダンス)

3. 0Ω

【0151】

<比較例5>

実施例5で、正極側も従来のドクターブレード法にて電極を形成した。即ち、実施例5では、正極活物質にポリシアノインドール、負極活物質にポリフェニルキノキサリンを用い、正極、負極ともドクターブレード法で形成し、電解液として酸性水溶液を用いた電池を作製した。電池の体積は 2.1 cm^3 であった。電池特性は、次の通りである。

【0152】

(容量)

$10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：21.4 mAh

$100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：17.9 mAh

(電池体積あたりの容量)

$10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：10.2 mAh/ cm^3

$100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：8.6 mAh/ cm^3

(エネルギー密度)

$10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：12.0 mWh/ cm^3

$100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 放電時：9.5 mWh/ cm^3

(内部インピーダンス)

0.7Ω

以上の実施例、比較例の主要な結果を次の表1にまとめて示す。

【0153】

【表 1】

表 1

	エネルギー 密度 (mWh / cm ³)	エネルギー 密度比	インピーダ ンス (Ω)
実施例 1	1 0 1. 5	0. 3 1	4. 0
比較例 1	3 2. 5	0. 2 9	5. 0
実施例 2	1 1 6. 2	0. 6 4	2. 0
比較例 2	8 3. 3	0. 2 5	7. 0
実施例 3	4 2. 5	0. 7 9	0. 5
比較例 3	2 5. 4	0. 5 7	2. 0
実施例 4	5 8. 4	0. 8 6	0. 3
比較例 4	4 3. 6	0. 5 8	3. 0
実施例 5	1 6. 3	0. 8 2	0. 1
比較例 5	1 2. 0	0. 7 9	0. 7
実施例 6	6 6. 7	0. 9 4	0. 1
実施例 7	7 1. 4	1. 0	0. 0 3

【0 1 5 4】

【発明の効果】

本発明によれば、高分子活物質を用いた電池であって、エネルギー密度およびパワー密度が大きく、さらに電池設計上の自由度の大きい二次電池を提供することができる。さらに本発明によれば、高分子活物質を用いて、エネルギー密度およびパワー密度の大きい二次電池を、しかも電池設計上大きな自由度で製造する製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電極成型体の 1 例を示す断面図である。

【図 2】

本発明の電極成型体の 1 例を示す断面図である。

【図 3】

本発明の電極成型体の 1 例を示す断面図である。

【図 4】

本発明の電極成型体の 1 例を示す断面図である。

【図 5】

本発明の電池の 1 例の内部構造を示す断面図である。

【図 6】

本発明の実施例 1 の電池の放電特性を示すグラフである（縦軸：電圧、横軸：放電容量）。

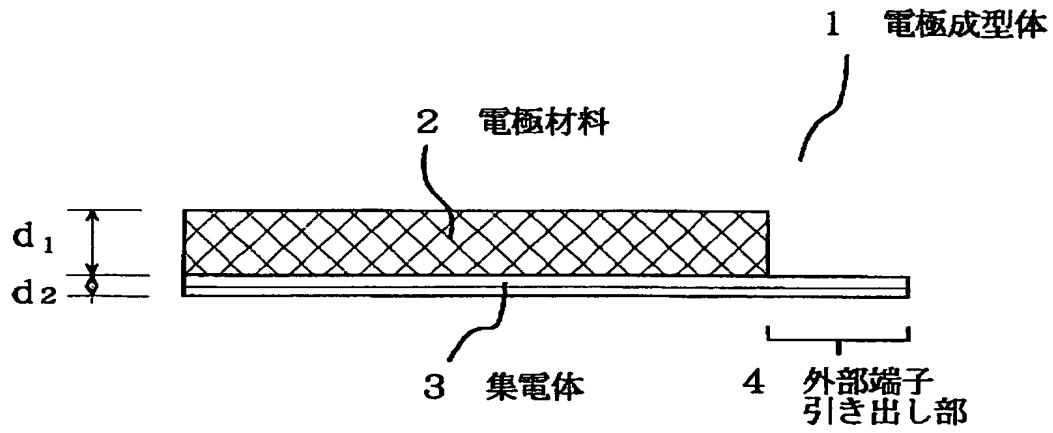
【符号の説明】

- 1 電極成型体
- 2 電極材料
- 3 集電体
- 4 外部端子引き出し部
- 6 負極電極（金属リチウム）
- 7 セパレーター
- 8 外装材
- 9 ニッケル集電体
- 1 0 電極材料
- 1 1 電極成型体

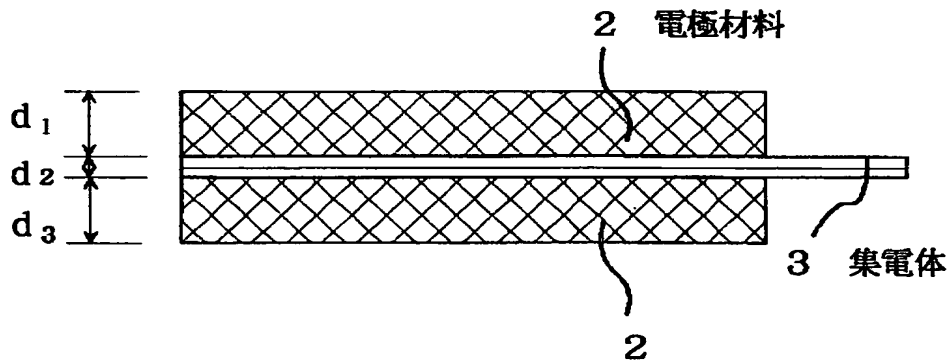
【書類名】

図面

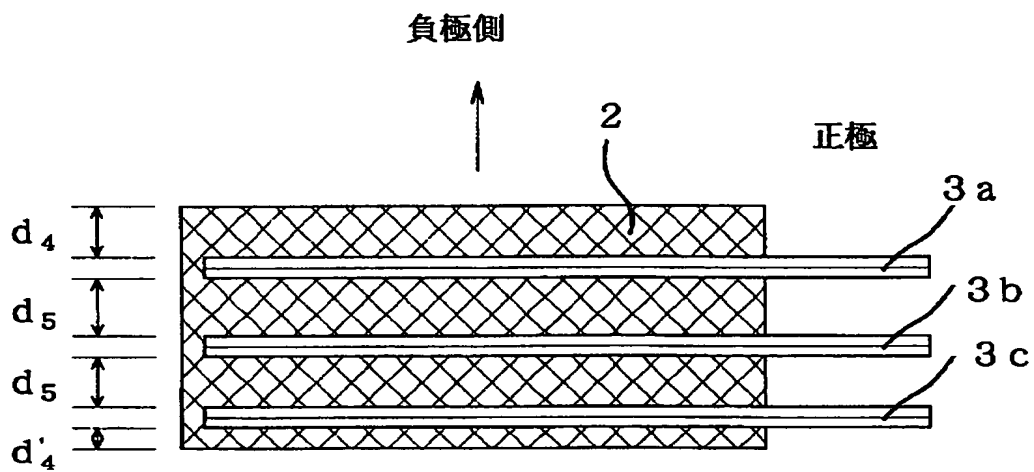
【図 1】



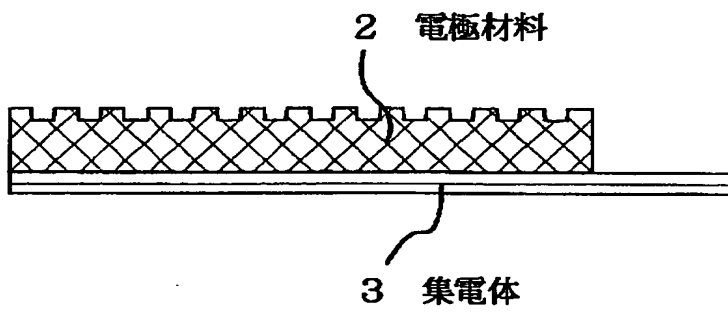
【図 2】



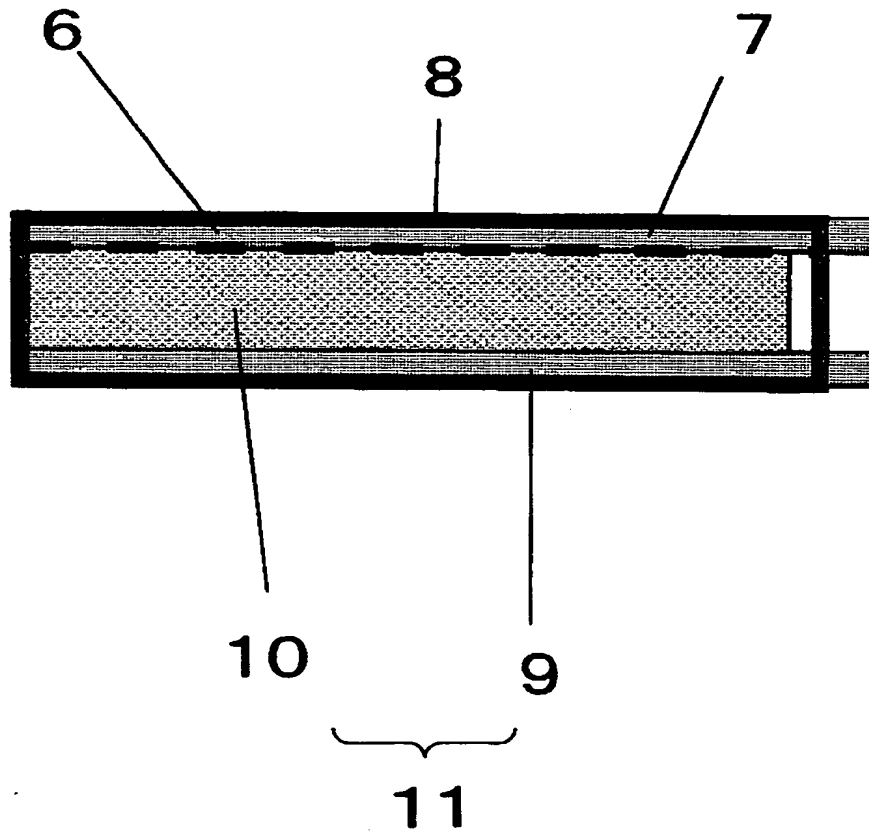
【図 3】



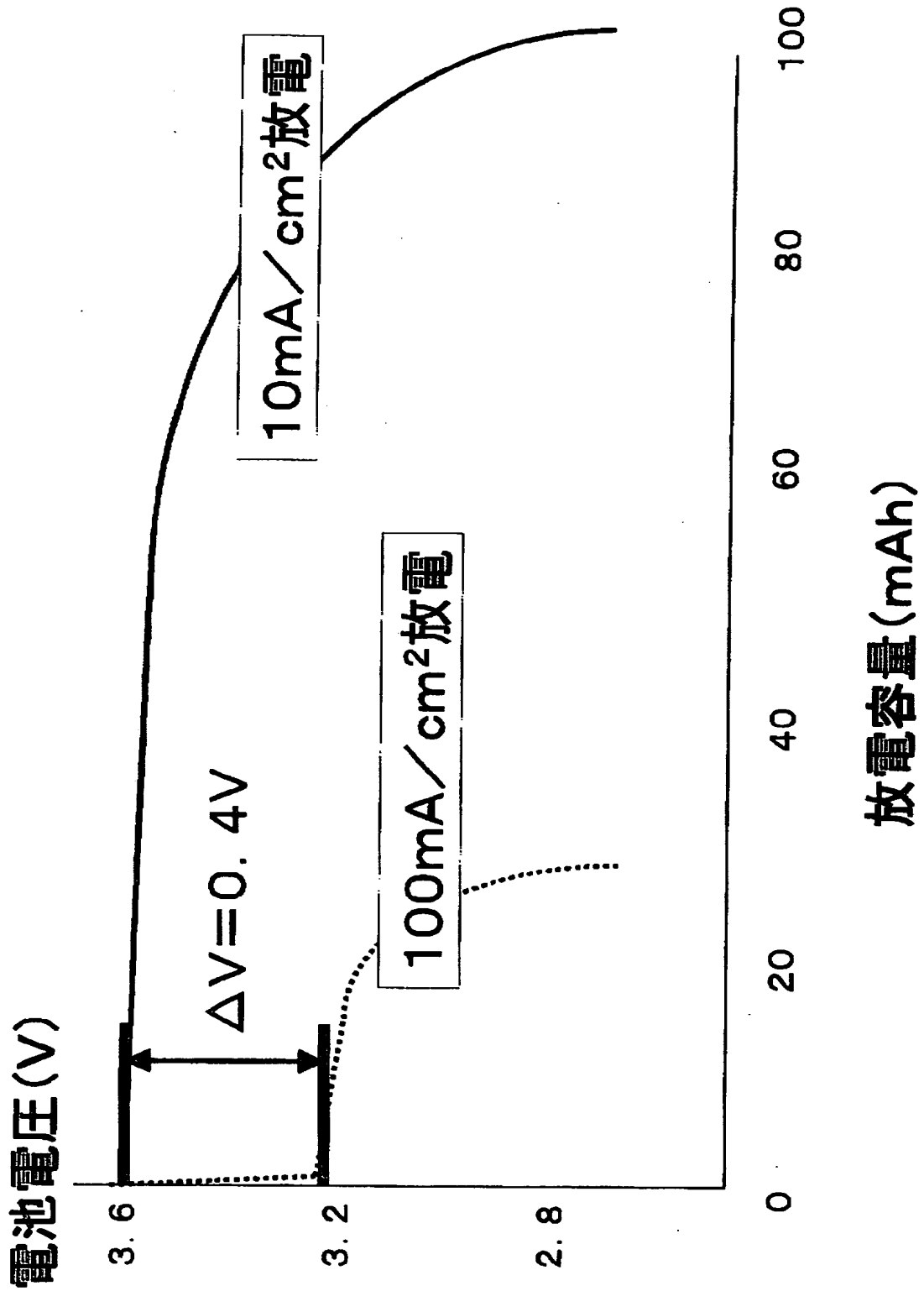
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高分子活物質を用いてエネルギー密度およびパワー密度が大きく、さらに電池設計上の自由度の大きい二次電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 高分子活物質、導電補助剤および可塑剤を混合した電極材料を、少なくとも 1 枚の集電体と共に熱プレスして電極成型体を製造する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社